

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-273864

(43)Date of publication of application : 08.10.1999

(51)Int.Cl.

H05B 33/14
C09K 11/06
C09K 11/06

(21)Application number : 10-079453

(71)Applicant : FUJITSU LTD

(22)Date of filing : 26.03.1998

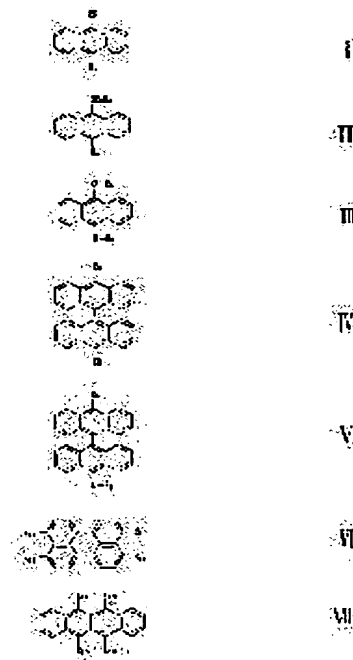
(72)Inventor : TOYAMA WATARU
HAYANO TOMOAKI
SATO HIROYUKI
MATSUURA AZUMA

(54) ORGANIC ELECTROLUMINESCENT ELEMENT

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To improve luminous efficiency by including one or more kinds of substances selected from a group comprising anthracene derivatives, bianthryl derivatives, pereirine derivatives and tetracene derivatives as luminous material.

SOLUTION: This organic EL element includes one or more compounds expressed by formulas I-VII as luminous material. In each of the formulas, R1 represents H or CN, R2 and R3 each represents an alkyl group, R4 represents H or NR₂R₃, R5 represents an alkyl group, R6 represents H, F, Cl, CN, an alkyl group or aryl group, R7 represents an alkyl group, R8 represents H, F, Cl, an alkyl group, aryl group or OR₇, R9, R10, R11 and R12 each represents H or CN, and at least one of R9, R10, R11 and R12 is to be CN. R13, R14, R15 and R16 each represents H or CN, and at least one of R13, R14, R15 and R16 is to be CN. A group of the organic EL elements having high luminous efficiency of a variety of luminescent colors can be provided.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision]

of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-273864

(43) 公開日 平成11年(1999)10月8日

(51) Int.Cl.⁶

H 0 5 B 33/14

C 0 9 K 11/06

識別記号

6 1 0

6 2 0

F I

H 0 5 B 33/14

C 0 9 K 11/06

B

6 1 0

6 2 0

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 26 頁)

(21) 出願番号

特願平10-79453

(22) 出願日

平成10年(1998)3月26日

(71) 出願人 000005223

富士通株式会社

神奈川県川崎市中原区上小田中4丁目1番
1号

(72) 発明者 外山 弥

神奈川県川崎市中原区上小田中4丁目1番
1号 富士通株式会社内

(72) 発明者 早野 智明

神奈川県川崎市中原区上小田中4丁目1番
1号 富士通株式会社内

(74) 代理人 弁理士 石田 敬 (外3名)

最終頁に続く

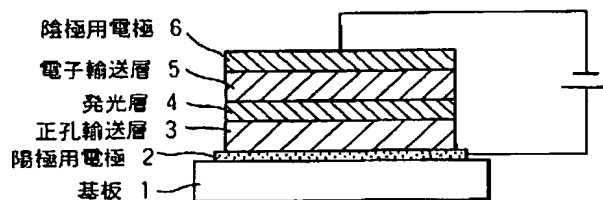
(54) 【発明の名称】 有機エレクトロルミネッセンス素子

(57) 【要約】

【課題】 発光効率が大きく、かつ、発光色の多彩な一群の有機EL素子を提供する。

【解決手段】 発光材料として、特定のアントラセン誘導体、ピアントリル誘導体、ペリレン誘導体およびテトラセン誘導体からなる群から選ばれる少なくとも1種を含む有機エレクトロルミネッセンス素子。

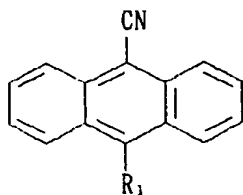
図 1



【特許請求の範囲】

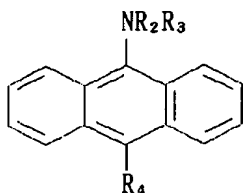
【請求項1】 発光材料として、下記式1, 2, 3, 4, 5, 6および7

【化1】



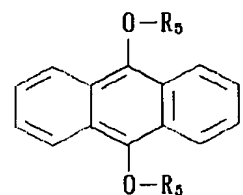
(上式中、 R_1 はHまたは-CNを表す)

【化2】



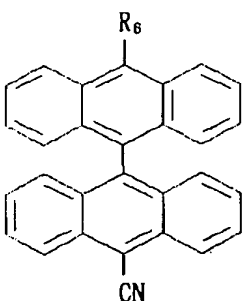
(上式中、 R_2 および R_3 はアルキル基を表し、 R_4 はHまたは $-NR_2 R_3$ を表す)

【化3】



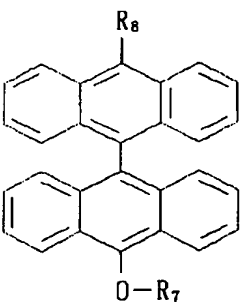
(上式中、 R_5 はアルキル基を表す)

【化4】



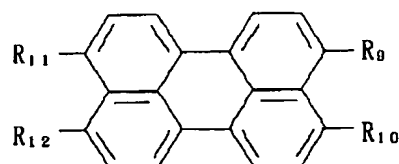
(上式中、 R_6 はH、F、Cl、-CN、アルキル基またはアリール基を表す)

【化5】



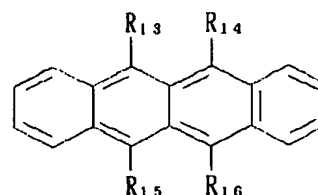
(上式中、 R_7 はアルキル基を表し、 R_8 はH、F、Cl、アルキル基、アリール基または $-OR_7$ を表す)

【化6】



(上式中、 R_9 , R_{10} , R_{11} および R_{12} はそれぞれHまたは-CNを表す。ただし、 R_9 , R_{10} , R_{11} および R_{12} の少なくとも1つは-CNであるものとする)

【化7】



(上式中、 R_{13} , R_{14} , R_{15} および R_{16} はそれぞれHまたは-CNを表す。ただし、 R_{13} , R_{14} , R_{15} および R_{16} の少なくとも1つは-CNであるものとする)で表されるアントラセン誘導体、ピアントリル誘導体、ペリレン誘導体およびテトラセン誘導体からなる群から選ばれる少なくとも1種を含む有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項2】 発光材料としてさらに9, 9'-ビアントリルを含む、請求項1記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項3】 請求項1または2に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子を含む有機エレクトロルミネッセンスディスプレイ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は有機エレクトロルミネッセンス(EL)素子並びにそれを用いた有機ELディスプレイに関する。有機EL素子は自発光、高速応答などの特徴を持ち、フラットパネルディスプレイへの適用が期待されている(参考:日経エレクトロニクス、1996.1.29, p99)。

【0002】

【従来の技術】有機EL素子では、素子に注入した電流量に対する発光量の割合(発光効率)が大きいことが必要とされる。有機EL素子の発光効率は、素子に含まれる発光材料分子の蛍光量子収率に比例する。これまでの有機EL素子で用いられてきた発光分子の蛍光量子収率は十分ではなかったため、素子の発光効率は低かった。

【0003】また、有機EL素子のディスプレイ化においては、多彩な発光色の有機EL素子が必要とされる。有機EL素子の発光色は発光分子の固有の励起エネルギー

一によって決定されるので、他種類の発光分子を用意することが必要とされる。

【0004】

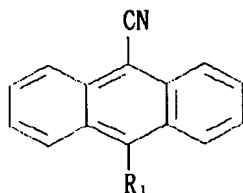
【発明が解決しようとする課題】本発明は、蛍光量子収率の大きな分子を用いて有機EL素子を構成し、発光効率の大きな有機EL素子を提供しようとするものである。本発明は、また、蛍光量子収率が大きく、励起エネルギーの異なる一群の分子を用いてそれぞれ有機EL素子を構成し、発光効率が大きく、かつ、発光色の多彩な有機EL素子を提供しようとするものである。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明は、上記課題を解決するため、発光材料として、下記式1、2、3、4、5、6および7

【0006】

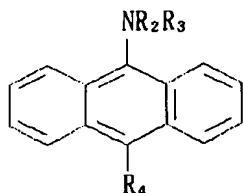
【化8】



【0007】（上式中、 R_1 はHまたは-CNを表す）

【0008】

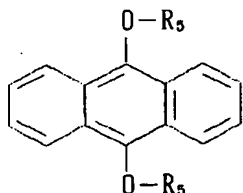
【化9】



【0009】（上式中、 R_2 および R_3 はそれぞれアルキル基を表し、 R_4 はHまたは- NR_2R_3 を表す）

【0010】

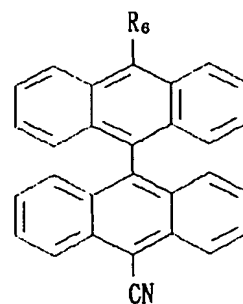
【化10】



【0011】（上式中、 R_5 はアルキル基を表す）

【0012】

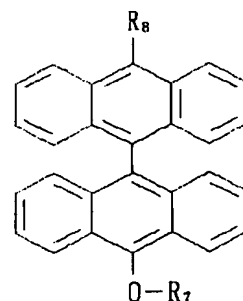
【化11】



【0013】（上式中、 R_6 はH、F、Cl、-CN、アルキル基またはアリール基を表す）

【0014】

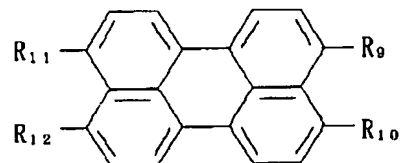
【化12】



【0015】（上式中、 R_7 はアルキル基を表し、 R_8 はH、F、Cl、アルキル基、アリール基または- OR_7 を表す）

【0016】

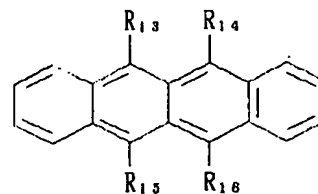
【化13】



【0017】（上式中、 R_9 、 R_{10} 、 R_{11} および R_{12} はそれぞれHまたは-CNを表す。ただし、 R_9 、 R_{10} 、 R_{11} および R_{12} の少なくとも1つは-CNであるものとする）

【0018】

【化14】



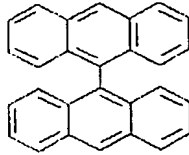
【0019】（上式中、 R_{13} 、 R_{14} 、 R_{15} および R_{16} はそれぞれHまたは-CNを表す。ただし、 R_{13} 、 R_{14} 、 R_{15} および R_{16} の少なくとも1つは-CNであるものとする）で表されるアントラセン誘導体、ピアントリル誘導体、ペリレン誘導体およびテトラセン誘導体からなる

群から選ばれる少なくとも1種を含む有機EL素子を提供する。

【0020】本発明の有機EL素子は、発光材料としてさらに下記式8

【0021】

【化15】



【0022】で表される9,9'-ビアントリルを含んでいてもよい。本発明は、また、上記した有機EL素子を含む有機ELディスプレイを提供する。

【0023】

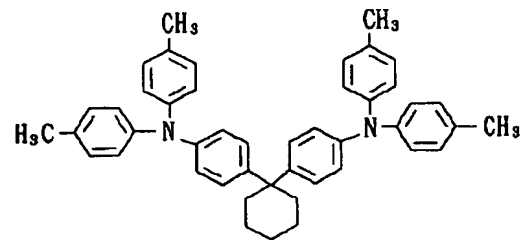
【発明の実施の形態】本発明の有機EL素子は、典型的には、図1に示すように、基板1上に順次に設けられた陽極用電極2、正孔輸送層3、発光層4、電子輸送層5および陰極用電極6からなるが、電子輸送層5は設けられなくてもよい。基板材料としては、ソーダ石灰ガラス、硼珪酸ガラス等のガラスやポリカーボネート、アクリル、エポキシ等の合成樹脂等が挙げられる。

【0024】陽極用電極としては、 SnO_2 、 InO_2 、ITO等の透明電極や金もしくはニッケルからなる半透明電極等を用いることができる。また、陰極用電極材料としては、Mg、Al、Ag、In、Li、Na等の金属を用いることができ、真空蒸着法やスパッタリング法により30nm以上の膜厚に製膜形成されるものが好ましい。

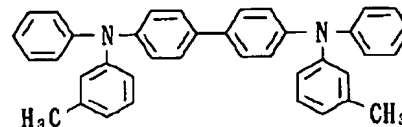
【0025】正孔輸送層の材料としては、下記式で表される化合物を用いることができる。

【0026】

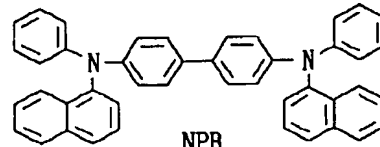
【化16】



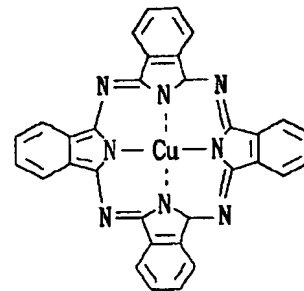
Diamine or HTM9



TPD or TAD



NPB



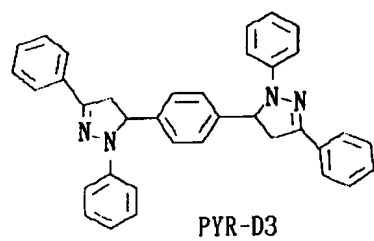
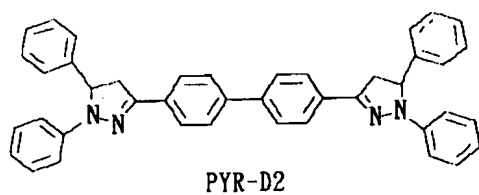
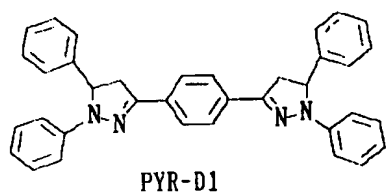
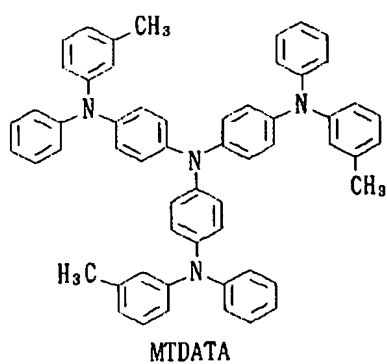
CuPc

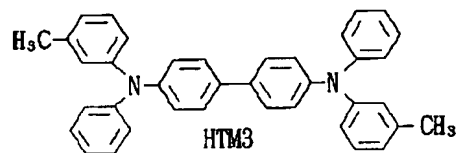
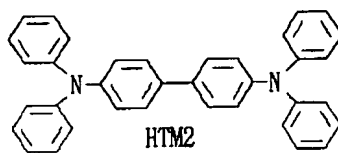
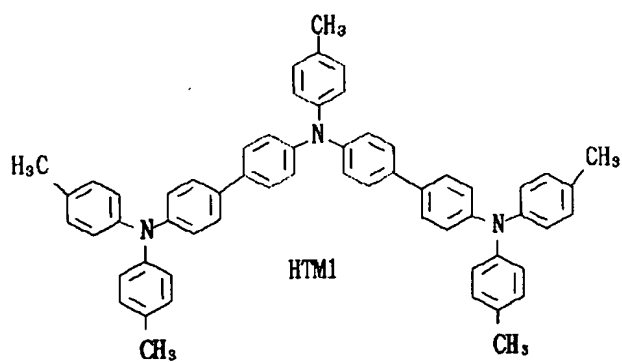
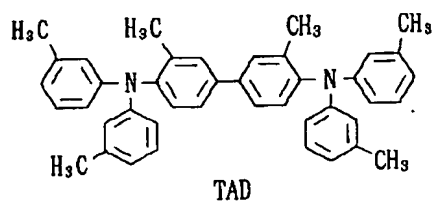
【0027】

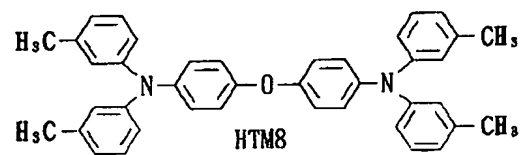
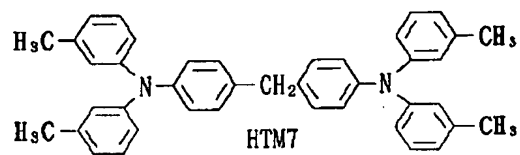
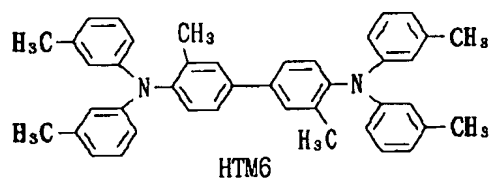
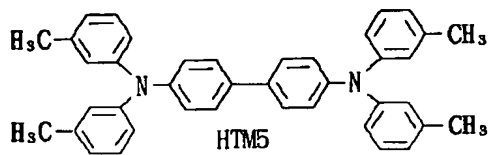
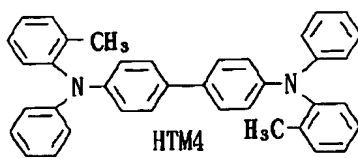
【化17】

【0028】

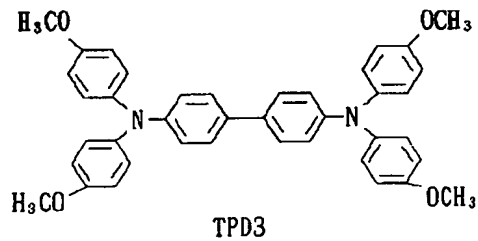
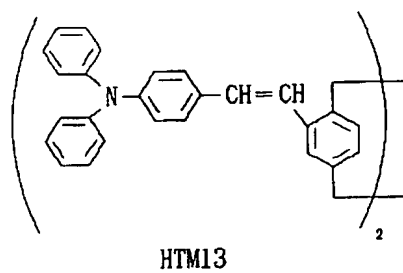
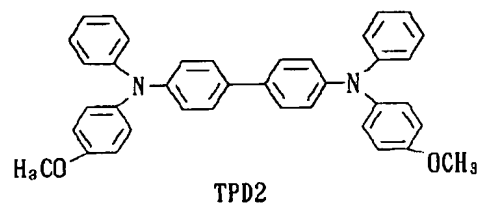
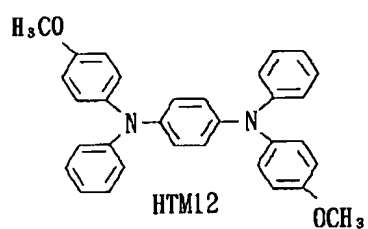
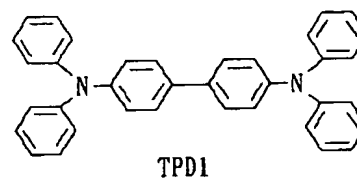
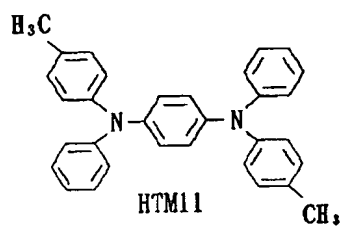
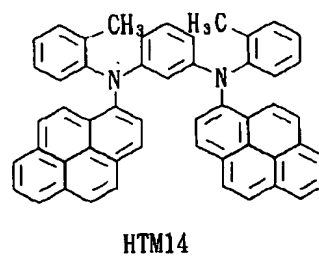
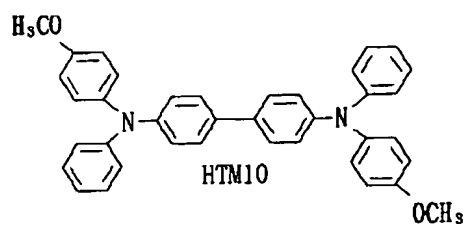
【化18】







【 0 0 3 0 】
【 化 2 0 】



【0031】

【化21】

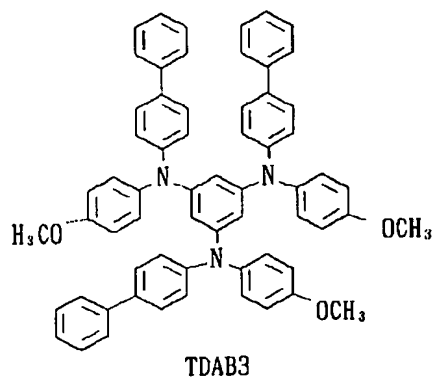
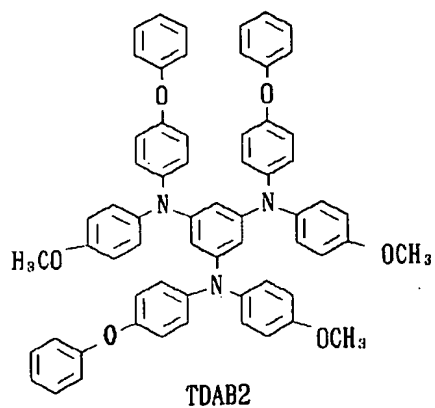
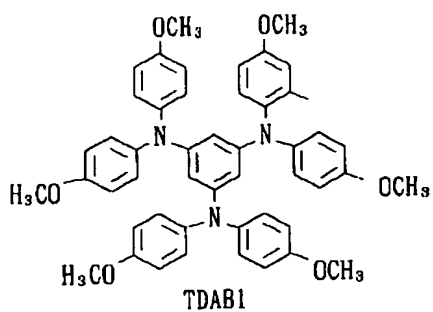
【0032】

【化22】

【0034】さらに、電子輸送層の材料としては、下記式で表される化合物を用いることができる。

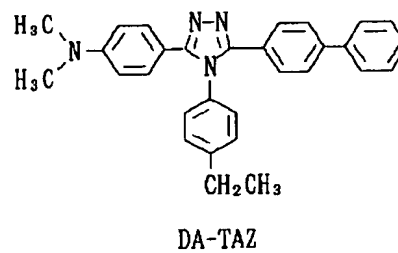
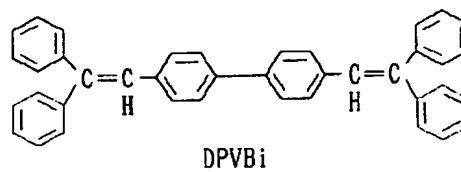
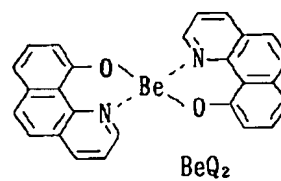
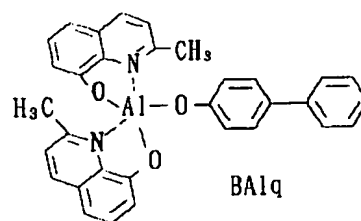
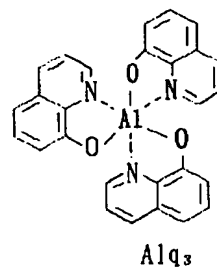
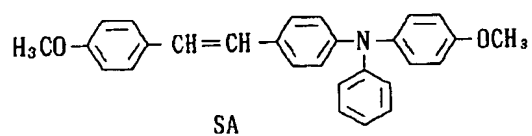
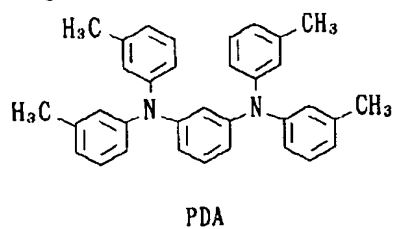
【0035】

【化24】



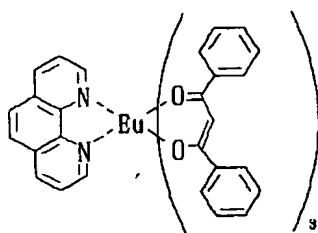
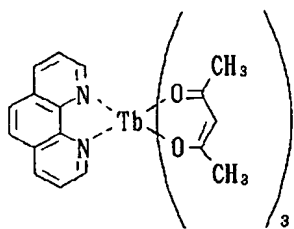
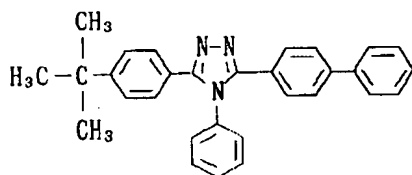
【0033】

【化23】

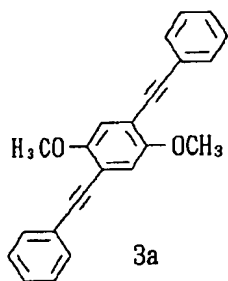


【0036】

【化25】

Bu(DBM)₃(Phen)Tb(acac)₃(Phen)

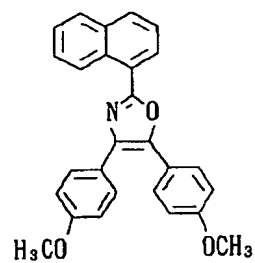
TAZ



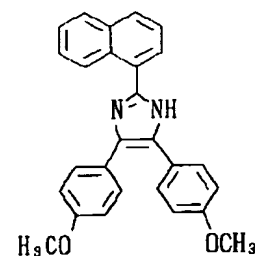
3a

【0037】

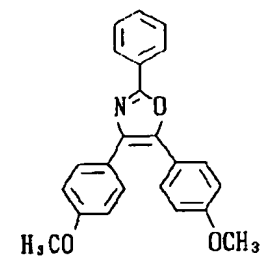
【化26】



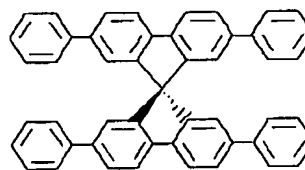
NAPOXA or 3b



3c



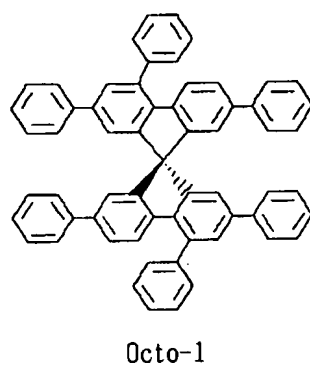
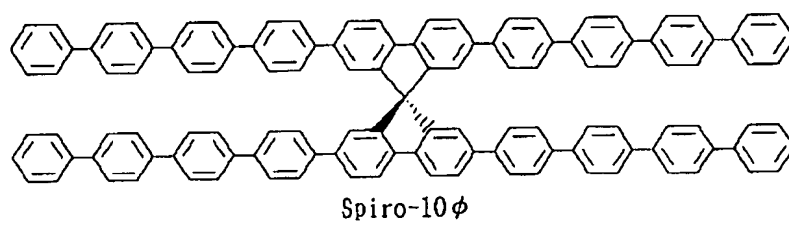
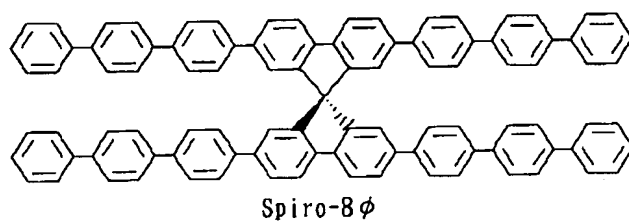
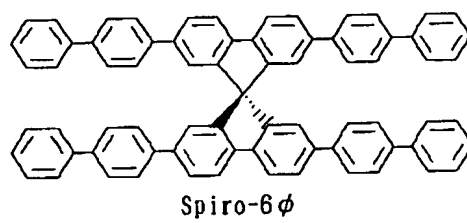
3d

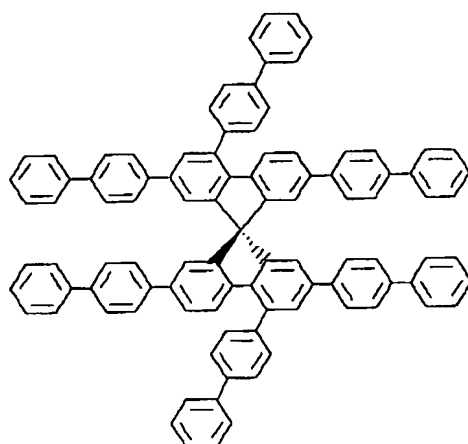


Spiro-4φ

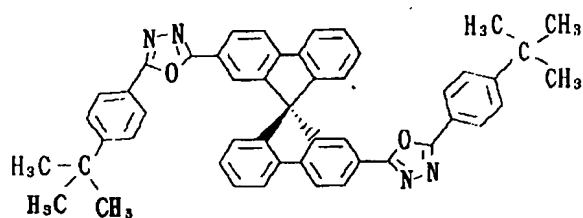
【0038】

【化27】

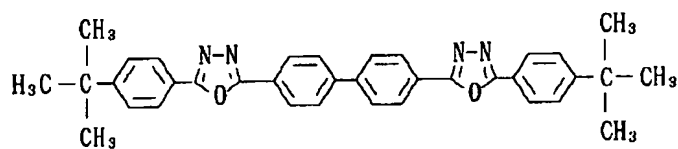




Octo-3



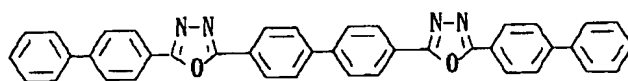
Spiro-PBD



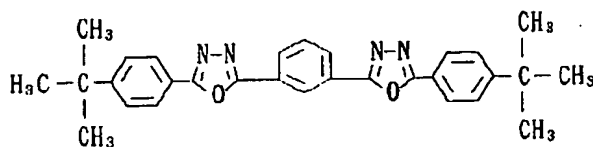
OXD-1

【 0 0 4 0 】

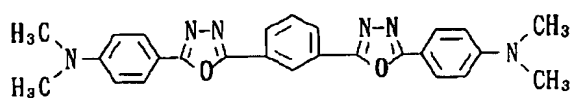
【 化 2 9 】



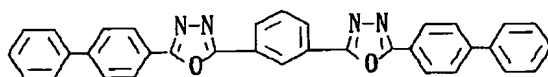
OXD-2



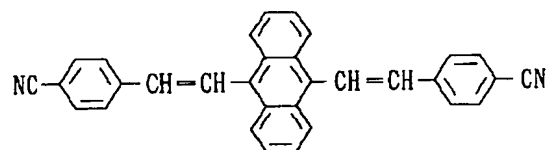
OXD-3



OXD-4



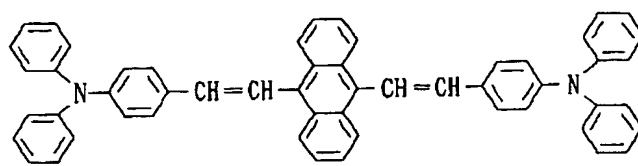
OXD-5



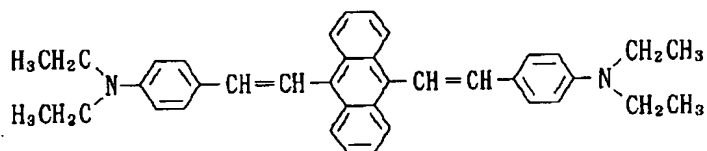
BSA-1

【0041】

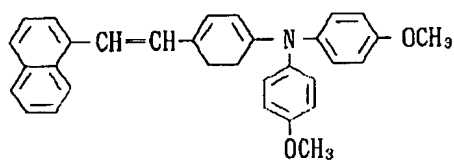
【化30】



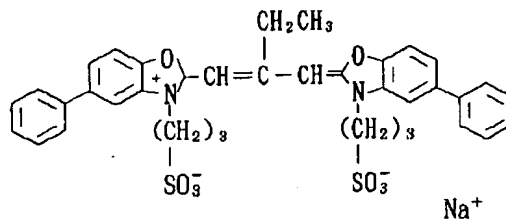
BSA-2



BSA-3



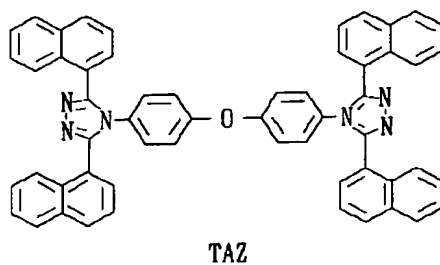
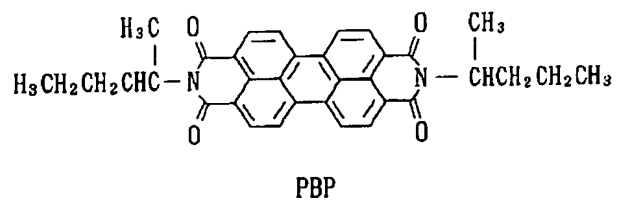
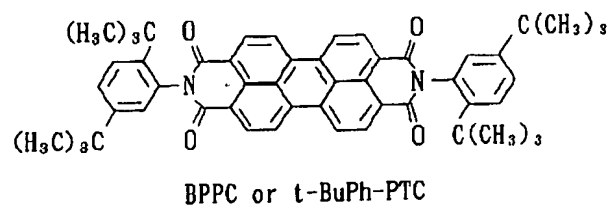
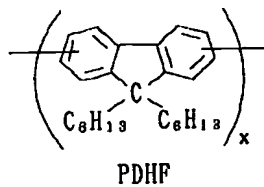
NSD



OCD

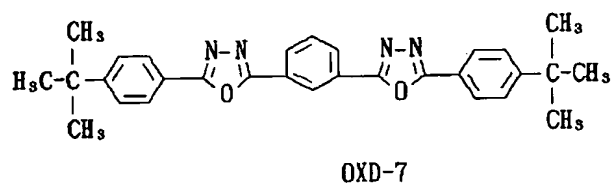
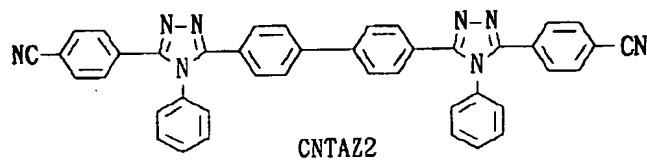
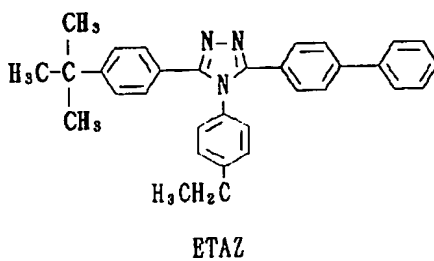
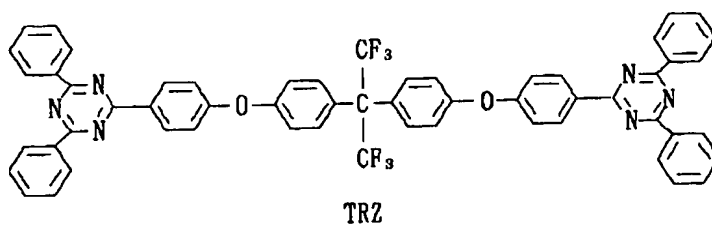
【 0 0 4 2 】

【 化 3 1 】



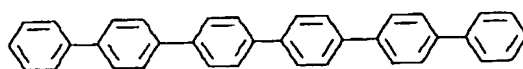
【0043】

【化32】

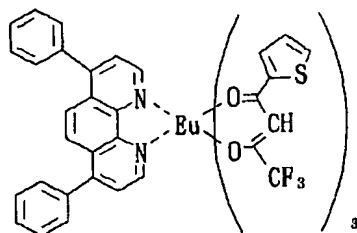


【 0 0 4 4 】

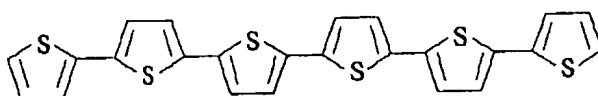
【 化 3 3 】



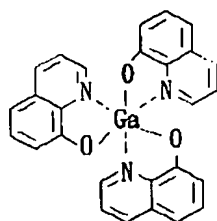
6P
sexiphenyl



Eu-complex



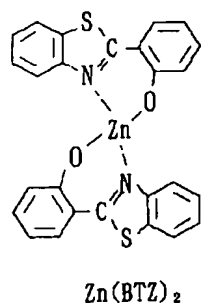
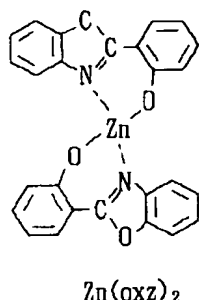
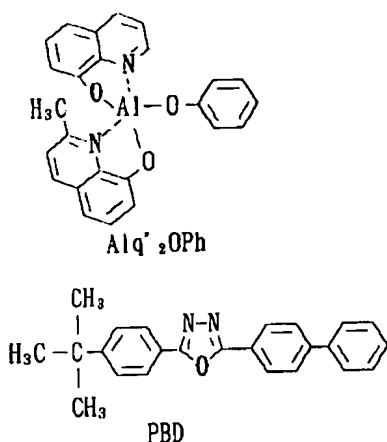
α -T6
sexithiophene



Gaq₃

【 0 0 4 5 】

【 化 3 4 】



【0046】本発明において、発光材料として、前述した式1～7のアントラセン誘導体、ビアントリル誘導体、ペリレン誘導体もしくはテトラセン誘導体とともに、式8の9, 9'-ビアントリルを用いる場合、発光層に存在する分子の全数に対する式1～7の誘導体の分子の数が0.01～80%、特に0.1～20%となるような量で9, 9'-ビアントリルを用いるのが好ましい。発光層材料として9, 9'-ビアントリルを配合して用いると、発光層の膜質を向上させることができ、かつ、高効率な発光が得られることが認められたのである。

【0047】本発明の有機EL素子は、高い発効効率を示し、発光分子を適宜に選択することにより多彩な発光色を得ることができるという利点を有し、この素子を用いて有機ELディスプレイを構成することができる。

【0048】

【実施例】以下、実施例および比較例により本発明をさらに説明する。

実施例1

アントラセンのメチルシクロヘキサン溶液を蛍光量子収率の標準物質（蛍光量子収率0.31）として用い、文献（西川泰治、平木敬三著、「蛍光・りん光分析法」、共立出版、1984年、76～80ページ）の方法に従い、9-シアノアントラセン（式1においてR₁がHである化合物）の蛍光量子収率の測定を行った。アントラセンおよび9-シアノアントラセンは3×10⁻⁷Mのメチルシクロヘキサン溶液とし、酸素の影響を除くため窒素置換して測定を行った。9-シアノアントラセンの蛍光量子収率は0.98であった。

実施例2

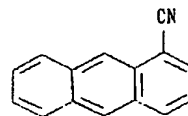
実施例1と同様の方法で9, 10-ジシアノアントラセン（式1においてR₁が-CNである化合物）の蛍光量子収率の測定を行った。蛍光量子収率は1.0であった。

比較例1

実施例1と同様の方法で下記式で表される1-シアノアントラセンの蛍光量子収率の測定を行った。蛍光量子収率は0.24であった。

【0049】

【化35】

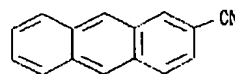


【0050】比較例2

実施例1と同様の方法で2-シアノアントラセン（下記式）の蛍光量子収率の測定を行い、蛍光量子収率として0.35が得られた。

【0051】

【化36】

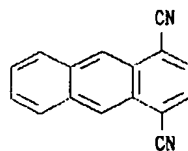


【0052】比較例3

実施例1と同様の方法で1, 4-ジシアノアントラセン（下記式）の蛍光量子収率の測定を行い、蛍光量子収率として0.53が得られた。

【0053】

【化37】



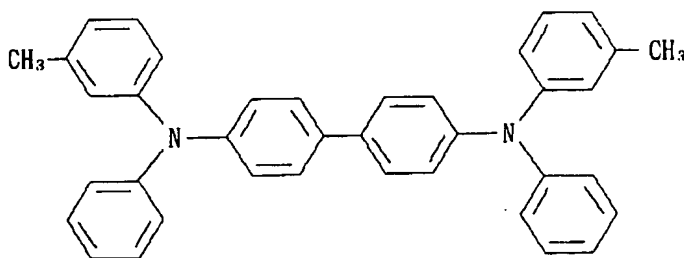
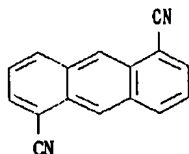
【0054】比較例4

実施例1と同様の方法で1, 5-ジシアノアントラセン

(下記式)の蛍光量子収率の測定を行い、蛍光量子収率として0.38が得られた。

【0055】

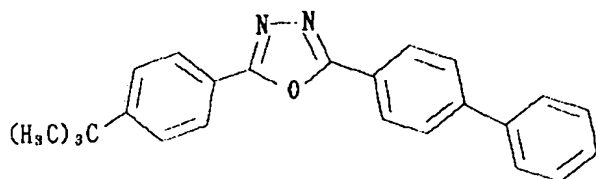
【化38】



【0058】を50nm、その上に発光層4として9-シアノアントラセンを10nm、その上に電子輸送層5としてt-Bu-PBD(下記式)

【0059】

【化40】



【0060】を50nm、さらにその上にAl-Li合金6(Li:0.5重量%)を50nm蒸着した。この素子に、ITOを正極、Al-Liを負極として電圧を印加すると、電圧3V以上で青色発光が観測され、印加電圧10Vにおいて発光輝度1250cd/m²が観測された。

実施例4

以下のように9,10-ジシアノアントラセンを用いて図1に示す構造の積層型有機EL素子を作製した。ITO電極2つきガラス基板1を水、アセトン、イソプロピルアルコールにより洗浄し、真空蒸着装置(1×10⁻⁶torr、基板温度は室温)を用いて、この上に正孔輸送層3としてTPDを50nm、その上に発光層4として9,10-ジシアノアントラセンを10nm、その上に電子輸送層5としてt-Bu-PBDを50nm、さらにその上にAl-Li合金6(Li:0.5重量%)を50nm蒸着した。この素子に、ITOを正極、Al-Liを負極として電圧を印加すると、電圧3V以上で青色発光が観測され、印加電圧10Vにおいて発光輝度1460cd/m²が観測された。

比較例5

【0056】実施例3

以下のように9-シアノアントラセンを用いて図1に示す構造の積層型有機EL素子を作製した。ITO電極2つきガラス基板1を水、アセトン、イソプロピルアルコールにより洗浄し、真空蒸着装置(1×10⁻⁶torr、基板温度は室温)を用いて、この上に正孔輸送層3としてTPD(下記式)

【0057】

【化39】

以下のように1-シアノアントラセンを用いて図1に示す構造の積層型有機EL素子を作製した。ITO電極2つきガラス基板1を水、アセトン、イソプロピルアルコールにより洗浄し、真空蒸着装置(1×10⁻⁶torr、基板温度は室温)を用いて、この上に正孔輸送層3としてTPDを50nm、その上に発光層4として1-シアノアントラセンを10nm、その上に電子輸送層5としてt-Bu-PBDを50nm、さらにその上にAl-Li合金6(Li:0.5重量%)を50nm蒸着した。この素子に、ITOを正極、Al-Liを負極として電圧を印加すると、電圧5Vまで発光は観測されず、印加電圧10Vにおける発光輝度は150cd/m²であった。

比較例6

以下のように1,5-ジシアノアントラセンを用いて図1に示す構造の積層型有機EL素子を作製した。ITO電極2つきガラス基板1を水、アセトン、イソプロピルアルコールにより洗浄し、真空蒸着装置(1×10⁻⁶torr、基板温度は室温)を用いて、この上に正孔輸送層3としてTPDを50nm、その上に発光層4として1,5-ジシアノアントラセンを10nm、その上に電子輸送層5としてPBDを50nm、さらにその上にAl-Li合金6(Li:0.5重量%)を50nm蒸着した。この素子に、ITOを正極、Al-Liを負極として電圧を印加すると、電圧5Vまで発光は観測されず、印加電圧10Vにおける発光輝度は180cd/m²であった。

実施例5

以下のように9-シアノアントラセンと9,9'-ビアントリルを用いて図1に示す構造の積層型有機EL素子を作製した。ITO電極2つきガラス基板1を水、アセトン、イソプロピルアルコールにより洗浄し、真空蒸着装置(1×10⁻⁶torr、基板温度は室温)を用い

て、この上に正孔輸送層3としてTPDを50nm、その上に発光層4として9-シアノアントラセンと9, 9'-ビアントリルを同時蒸着した層(蒸着比9-シアノアントラセン1分子に対し9, 9'-ビアントリル9分子)を10nm、その上に電子輸送層5としてt-Bu-PBDを50nm、さらにその上にAl-Li合金6(Li: 0.5重量%)を50nm蒸着した。この素子に、ITOを正極、Al-Liを負極として電圧を印加すると、電圧3V以上で青色発光が観測され、印加電圧10Vにおいて発光輝度1850cd/m²が観測された。

実施例6

以下のように9, 10-ジシアノアントラセンと9, 9'-ビアントリルを用いて図1に示す構造の積層型有機EL素子を作製した。ITO電極2つきガラス基板1を水、アセトン、イソプロピルアルコールにより洗浄し、真空蒸着装置(1×10⁻⁶ torr、基板温度は室温)を用いて、この上に正孔輸送層3としてTPDを50nm、その上に発光層4として9, 10-ジシアノアントラセンと9, 9'-ビアントリルを同時蒸着した層(蒸着比9, 10-ジシアノアントラセン1分子に対し9, 9'-ビアントリル9分子)を10nm、その上に電子輸送層5としてt-Bu-PBDを50nm、さらにその上にAl-Li合金6(Li: 0.5重量%)を50nm蒸着した。この素子に、ITOを正極、Al-Liを負極として電圧を印加すると、電圧3V以上で青色発光が観測され、印加電圧10Vにおいて発光輝度2010cd/m²が観測された。

実施例7

アントラセンのメチルシクロヘキサン溶液を蛍光量子収率の標準物質(蛍光量子収率0.31)として用い、文献(西川泰治、平木敬三著、「蛍光・りん光分析法」、共立出版、1984年、76~80ページ)の方法に従い、9-ジメチルアミノアントラセン(式2においてR₂およびR₃がメチルであり、R₄がHである化合物)の蛍光量子収率の測定を行った。アントラセンおよび9-ジメチルアミノアントラセンは3×10⁻⁷Mのメチルシクロヘキサン溶液とし、酸素の影響を排除するため窒素置換して測定を行った。9-ジメチルアミノアントラセンの蛍光量子収率は0.95であった。

実施例8

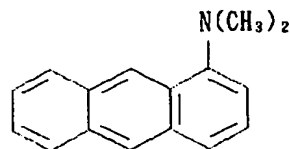
実施例7と同様の方法で9, 10-ビスジメチルアミノアントラセン(式2においてR₂およびR₃がメチルであり、R₄が-NR₂R₃である化合物)の蛍光量子収率の測定を行い、蛍光量子収率として0.99が得られた。

比較例7

実施例7と同様の方法で1-ジメチルアミノアントラセンの蛍光量子収率の測定を行い、蛍光量子収率として0.20が得られた。

【0061】

【化41】

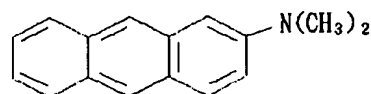


【0062】比較例8

実施例7と同様の方法で2-ジメチルアミノアントラセンの蛍光量子収率の測定を行い、蛍光量子収率として0.26が得られた。

【0063】

【化42】

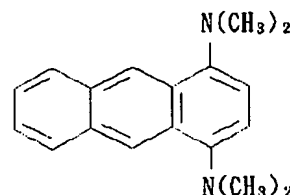


【0064】比較例9

実施例7と同様の方法で1, 4-ビスジメチルアミノアントラセンの蛍光量子収率の測定を行い、蛍光量子収率として0.40が得られた。

【0065】

【化43】

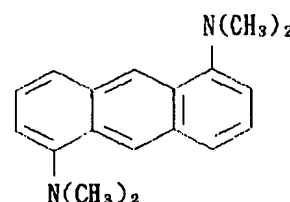


【0066】比較例10

実施例7と同様の方法で1, 5-ビスジメチルアミノアントラセンの蛍光量子収率の測定を行い、蛍光量子収率として0.28が得られた。

【0067】

【化44】



【0068】実施例9

以下のように9-ジメチルアミノアントラセンを用いて図1に示す構造の積層型有機EL素子を作製した。ITO電極2つきガラス基板1を水、アセトン、イソプロピルアルコールにより洗浄し、真空蒸着装置(1×10⁻⁶ torr、基板温度は室温)を用いて、この上に正孔輸送層3としてTPDを50nm、その上に発光層4として9-ジメチルアミノアントラセンを10nm、その上に電子輸送層5としてt-Bu-PBDを50nm、さらにその上にAl-Li合金6(Li: 0.5重量%)を50nm蒸着した。この素子に、ITOを正極、Al-Liを

負極として電圧を印加すると、電圧3V以上で青色発光が観測され、印加電圧10Vにおいて発光輝度1380 cd/m² が観測された。

実施例10

以下のように9, 10-ビスジメチルアミノアントラセンを用いて図1に示す構造の積層型有機EL素子を作製した。ITO電極2つきガラス基板1を水、アセトン、イソプロピルアルコールにより洗浄し、真空蒸着装置(1×10⁻⁶ torr、基板温度は室温)を用いて、この上に正孔輸送層3としてTPDを50nm、その上に発光層4として9, 10-ビスジメチルアミノアントラセンを10nm、その上に電子輸送層5としてt-Bu-PBDを50nm、さらにその上にAl-Li合金6(Li: 0.5重量%)を50nm蒸着した。この素子に、ITOを正極、Al-Liを負極として電圧を印加すると、電圧3V以上で青色発光が観測され、印加電圧10Vにおいて発光輝度1490 cd/m² が観測された。

比較例11

以下のように1-ジメチルアミノアントラセンを用いて図1に示す構造の積層型有機EL素子を作製した。ITO電極2つきガラス基板1を水、アセトン、イソプロピルアルコールにより洗浄し、真空蒸着装置(1×10⁻⁶ torr、基板温度は室温)を用いて、この上に正孔輸送層3としてTPDを50nm、その上に発光層4として1-ジメチルアミノアントラセンを10nm、その上に電子輸送層5としてt-Bu-PBDを50nm、さらにその上にAl-Li合金6(Li: 0.5重量%)を50nm蒸着した。この素子に、ITOを正極、Al-Liを負極として電圧を印加すると、電圧6Vまで発光は観測されず、印加電圧10Vにおける発光輝度は90 cd/m² であった。

比較例12

以下のように1, 5-ビスジメチルアミノアントラセンを用いて図1に示す構造の積層型有機EL素子を作製した。ITO電極2つきガラス基板1を水、アセトン、イソプロピルアルコールにより洗浄し、真空蒸着装置(1×10⁻⁶ torr、基板温度は室温)を用いて、この上に正孔輸送層3としてTPDを50nm、その上に発光層4として1, 5-ビスジメチルアミノアントラセンを10nm、その上に電子輸送層5としてt-Bu-PBDを50nm、さらにその上にAl-Li合金6(Li: 0.5重量%)を50nm蒸着した。この素子に、ITOを正極、Al-Liを負極として電圧を印加すると、電圧5Vまで発光は観測されず、印加電圧10Vにおける発光輝度は140 cd/m² であった。

実施例11

以下のように9-ジメチルアミノアントラセンと9, 9'-ビアントリルを用いて図1に示す構造の積層型有機EL素子を作製した。ITO電極2つきガラス基板1を水、アセトン、イソプロピルアルコールにより洗浄

し、真空蒸着装置(1×10⁻⁶ torr、基板温度は室温)を用いて、この上に正孔輸送層3としてTPDを50nm、その上に発光層4として9-ジメチルアミノアントラセンと9, 9'-ビアントリルを同時蒸着した層(蒸着比9-ジメチルアミノアントラセン1分子に対し9, 9'-ビアントリル9分子)を10nm、その上に電子輸送層5としてt-Bu-PBDを50nm、さらにその上にAl-Li合金6(Li: 0.5重量%)を50nm蒸着した。この素子に、ITOを正極、Al-Liを負極として電圧を印加すると、電圧3V以上で青色発光が観測され、印加電圧10Vにおいて発光輝度1720 cd/m² が観測された。

実施例12

以下のように9, 10-ビスジメチルアミノアントラセンと9, 9'-ビアントリルを用いて図1に示す構造の積層型有機EL素子を作製した。ITO電極2つきガラス基板1を水、アセトン、イソプロピルアルコールにより洗浄し、真空蒸着装置(1×10⁻⁶ torr、基板温度は室温)を用いて、この上に正孔輸送層3としてTPDを50nm、その上に発光層4として9, 10-ビスジメチルアミノアントラセンと9, 9'-ビアントリルを同時蒸着した層(蒸着比9, 10-ビスジメチルアミノアントラセン1分子に対し9, 9'-ビアントリル9分子)を10nm、その上に電子輸送層5としてt-Bu-PBDを50nm、さらにその上にAl-Li合金6(Li: 0.5重量%)を50nm蒸着した。この素子に、ITOを正極、Al-Liを負極として電圧を印加すると、電圧3V以上で青色発光が観測され、印加電圧10Vにおいて発光輝度1870 cd/m² が観測された。

実施例13および14

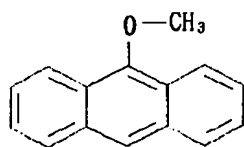
アントラセンのメチルシクロヘキサン溶液を蛍光量子収率の標準物質(蛍光量子収率0.31)として用い、文献(西川泰治、平木敬三著、「蛍光・りん光分析法」、共立出版、1984年、76～80ページ)の方法に従い、9, 10-ジメトキシアントラセン(実施例13、式3においてR₅がメチルである化合物)および9, 10-ジエトキシアントラセン(実施例14、式3においてR₅がエチルである化合物)の蛍光量子収率の測定を行った。アントラセンおよび実施例の分子は3×10⁻⁷ Mのメチルシクロヘキサン溶液とし、酸素の影響を除去するため窒素置換して測定を行った。

比較例13および14

実施例13と同様の方法で9-メトキシアントラセン(比較例13)、および1, 4-ジメトキシアントラセン(比較例14)の蛍光量子収率の測定を行った。

【0069】

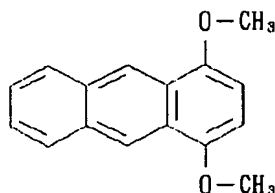
【化45】



9-メトキシアントラセン

【0070】

【化46】



1,4-ジメトキシアントラセン

【0071】結果は下記の通りであった。

	蛍光量子収率
実施例13	0.94
実施例14	0.92
比較例13	0.34
比較例14	0.38

実施例15および16

以下のように9,10-ジメトキシアントラセン（実施例15）および9,10-ジエトキシアントラセン（実施例16）を用いて図1に示す構造の積層型有機EL素子を作製した。ITO電極2つきガラス基板1を水、アセトン、イソプロピルアルコールにより洗浄し、真空蒸着装置（ 1×10^{-6} torr、基板温度は室温）を用いて、この上に正孔輸送層3としてTPDを50nm、その上に発光層4として9,10-ジメトキシアントラセンまたは9,10-ジエトキシアントラセンを10nm、その上に電子輸送層5としてt-Bu-PBDを50nm、さらにその上にAl-Li合金6（Li：0.5重量%）を50nm蒸着した。この素子に、ITOを正極、Al-Liを負極として電圧を印加し、発光開始電圧および印加電圧10Vにおける発光輝度を観測した。

比較例15および16

以下のように9-メトキシアントラセン（比較例15）および1,4-ジメトキシアントラセン（比較例16）を用いて図1に示す構造の積層型有機EL素子を作製した。ITO電極2つきガラス基板1を水、アセトン、イソプロピルアルコールにより洗浄し、真空蒸着装置（ 1×10^{-6} torr、基板温度は室温）を用いて、この上に正孔輸送層3としてTPDを50nm、その上に発光層4として9-メトキシアントラセンまたは1,4-ジメ

トキシアントラセンを10nm、その上に電子輸送層5としてt-Bu-PBDを50nm、さらにその上にAl-Li合金6（Li：0.5重量%）を50nm蒸着した。この素子に、ITOを正極、Al-Liを負極として電圧を印加し、発光開始電圧および印加電圧10Vにおける発光輝度を観測した。

実施例17および18

以下のように9,10-ジメトキシアントラセン（実施例17）または9,10-ジエトキシアントラセン（実施例18）と9,9'-ビアントリルを用いて図1に示す構造の積層型有機EL素子を作製した。ITO電極2つきガラス基板1を水、アセトン、イソプロピルアルコールにより洗浄し、真空蒸着装置（ 1×10^{-6} torr、基板温度は室温）を用いて、この上に正孔輸送層3としてTPDを50nm、その上に発光層4として9,10-ジメトキシアントラセンまたは9,10-ジエトキシアントラセンと9,9'-ビアントリルを同時蒸着した層（蒸着比：各実施例分子1分子に対し9,9'-ビアントリル9分子）を10nm、その上に電子輸送層5としてt-Bu-PBDを50nm、さらにその上にAl-Li合金6（Li：0.5重量%）を50nm蒸着した。この素子に、ITOを正極、Al-Liを負極として電圧を印加し、発光開始電圧および印加電圧10Vにおける発光輝度を観測した。

比較例17および19

以下のようにアントラセン（比較例17）、9-メトキシアントラセン（比較例18）、1,4-ジメトキシアントラセン（比較例19）と9,9'-ビアントリルを用いて図1に示す構造の積層型有機EL素子を作製した。ITO電極2つきガラス基板1を水、アセトン、イソプロピルアルコールにより洗浄し、真空蒸着装置（ 1×10^{-6} torr、基板温度は室温）を用いて、この上に正孔輸送層3としてTPDを50nm、その上に発光層4としてアントラセン、9-メトキシアントラセンまたは1,4-ジメトキシアントラセンと9,9'-ビアントリルを同時蒸着した層（蒸着比：各実施例分子1分子に対し9,9'-ビアントリル9分子）を10nm、その上に電子輸送層5としてt-Bu-PBDを50nm、さらにその上にAl-Li合金6（Li：0.5重量%）を50nm蒸着した。この素子に、ITOを正極、Al-Liを負極として電圧を印加し、発光開始電圧および印加電圧10Vにおける発光輝度を観測した。結果を下記に示す。

【0072】

	発光開始電圧 (V)	発光輝度 (cd/m ² , at 10V)
実施例15	3	1320
実施例16	3	1290
実施例17	3	1530

実施例18	3	1500
比較例15	5	350
比較例16	5	240
比較例17	6	180
比較例18	5	410
比較例19	4	370

実施例19～22

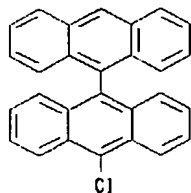
アントラセンのメチルシクロヘキサン溶液を蛍光量子収率の標準物質（蛍光量子収率0.31）として用い、文献（西川泰治、平木敬三著、「蛍光・りん光分析法」、共立出版、1984年、76～80ページ）の方法に従い、10-シアノ-9,9'-ビアントリル（実施例19、式4において R_6 がHである化合物）、10,10'-ジシアノ-9,9'-ビアントリル（実施例20、式4において R_6 が-CNである化合物）、10-メトキシ-9,9'-ビアントリル（実施例21、式5において R_7 がメチルであり、 R_8 がHである化合物）、10,10'-ジメトキシ-9,9'-ビアントリル（実施例22、式5において R_7 がメチルであり、 R_8 が-O- R_7 である化合物）の蛍光量子収率の測定を行った。アントラセンおよび実施例の分子は 3×10^{-7} Mのメチルシクロヘキサン溶液とし、酸素の影響を除去するため窒素置換して測定を行った。

比較例20および21

実施例19と同様の方法で9,9'-ビアントリル（比較例20）および10-クロロ-9,9'-ビアントリル（下記式、比較例21）の蛍光量子収率の測定を行った。

【0073】

【化47】



【0074】結果を下記に示す。

	蛍光量子収率
実施例19	1.0
実施例20	0.98
実施例21	0.98
実施例22	0.95
比較例20	0.65
比較例21	0.78

実施例23～26

以下のように10-シアノ-9,9'-ビアントリル（実施例23）、10,10'-ジシアノ-9,9'-ビアントリル（実施例24）、10-メトキシ-9,9'-ビアントリル（実施例25）および10,10'-ジメトキシ-9,9'-ビアントリル（実施例26）

を用いて図1に示す構造の積層型有機EL素子を作製した。ITO電極2つきガラス基板1を水、アセトン、イソプロピルアルコールにより洗浄し、真空蒸着装置（ 1×10^{-6} torr、基板温度は室温）を用いて、この上に正孔輸送層3としてTPDを50nm、その上に発光層4として10-シアノ-9,9'-ビアントリル、10,10'-ジシアノ-9,9'-ビアントリル、10-メトキシ-9,9'-ビアントリルまたは10,10'-ジメトキシ-9,9'-ビアントリルを10nm、その上に電子輸送層5としてt-Bu-PBDを50nm、さらにその上にAl-Li合金6（Li:0.5重量%）を50nm蒸着した。この素子に、ITOを正極、Al-Liを負極として電圧を印加し、発光開始電圧および印加電圧10Vにおける発光輝度を観測した。

比較例22および23

以下のように9,9'-ビアントリル（比較例22）および10-クロロ-9,9'-ビアントリル（比較例23）を用いて図1に示す構造の積層型有機EL素子を作製した。ITO電極2つきガラス基板1を水、アセトン、イソプロピルアルコールにより洗浄し、真空蒸着装置（ 1×10^{-6} torr、基板温度は室温）を用いて、この上に正孔輸送層3としてTPDを50nm、その上に発光層4として9,9'-ビアントリルまたは10-クロロ-9,9'-ビアントリルを10nm、その上に電子輸送層5としてt-Bu-PBDを50nm、さらにその上にAl-Li合金6（Li:0.5重量%）を50nm蒸着した。この素子に、ITOを正極、Al-Liを負極として電圧を印加し、発光開始電圧および印加電圧10Vにおける発光輝度を観測した。

実施例27～30

以下のように10-シアノ-9,9'-ビアントリル（実施例27）、10,10'-ジシアノ-9,9'-ビアントリル（実施例28）、10-メトキシ-9,9'-ビアントリル（実施例29）または10,10'-ジメトキシ-9,9'-ビアントリル（実施例30）と9,9'-ビアントリルを用いて図1に示す構造の積層型有機EL素子を作製した。ITO電極2つきガラス基板1を水、アセトン、イソプロピルアルコールにより洗浄し、真空蒸着装置（ 1×10^{-6} torr、基板温度は室温）を用いて、この上に正孔輸送層3としてTPDを50nm、その上に発光層4として10-シアノ-9,9'-ビアントリル、10,10'-ジシアノ-9,9'-ビアントリル、10-メトキシ-9,9'-ビアントリルまたは10,10'-ジメトキシ-9,9'-ビアントリル

ントリルと9,9'-ビアントリルを同時蒸着した層（蒸着比；各実施例分子1分子に対し9,9'-ビアントリル9分子）を10nm、その上に電子輸送層5としてt-Bu-PBDを50nm、さらにその上にAl-Li合金6（Li：0.5重量%）を50nm蒸着した。この素子に、ITOを正極、Al-Liを負極として電圧を印加し、発光開始電圧および印加電圧10Vにおける発光輝度を観測した。

比較例24

以下のように10-クロロ-9,9'-ビアントリルと9,9'-ビアントリルを用いて図1に示す構造の積層型有機EL素子を作製した。ITO電極2つきガラス基板1を水、アセトン、イソプロピルアルコールにより洗

淨し、真空蒸着装置（ 1×10^{-6} torr、基板温度は室温）を用いて、この上に正孔輸送層3としてTPDを50nm、その上に発光層4として10-クロロ-9,9'-ビアントリルと9,9'-ビアントリルを同時蒸着した層（蒸着比；10-クロロ-9,9'-ビアントリル1分子に対し9,9'-ビアントリル9分子）を10nm、その上に電子輸送層5としてt-Bu-PBDを50nm、さらにその上にAl-Li合金6（Li：0.5重量%）を50nm蒸着した。この素子に、ITOを正極、Al-Liを負極として電圧を印加し、発光開始電圧および印加電圧10Vにおける発光輝度を観測した。

【0075】結果を下記に示す。

	発光開始電圧 (V)	発光輝度 (cd/m ² , at 10V)
実施例23	3	1470
実施例24	3	1550
実施例25	3	1420
実施例26	3	1440
実施例27	3	1620
実施例28	3	1850
実施例29	3	1580
実施例30	3	1550
比較例22	6	190
比較例23	5	370
比較例24	4	550

実施例31～36

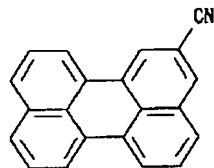
アントラセンのメチルシクロヘキサン溶液を蛍光量子収率の標準物質（蛍光量子収率0.31）として用い、文献（西川泰治、平木敬三著、「蛍光・りん光分析法」、共立出版、1984年、76～80ページ）の方法に従い、3-シアノペリレン（実施例31、式6において $R_9 = \text{CN}$ 、 $R_{10} = R_{11} = R_{12} = \text{H}$ の化合物）、3,9-ジシアノペリレン（実施例32、式6において $R_9 = R_{12} = \text{CN}$ 、 $R_{10} = R_{11} = \text{H}$ の化合物）、3,4,9,10-テトラシアノペリレン（実施例33、式6において $R_9 = R_{10} = R_{11} = R_{12} = \text{CN}$ の化合物）、5-シアノテトラセン（実施例34、式7において $R_{13} = \text{CN}$ 、 $R_{14} = R_{15} = R_{16} = \text{H}$ の化合物）、5,12-ジシアノテトラセン（実施例35、式7において $R_{13} = R_{16} = \text{CN}$ 、 $R_{14} = R_{15} = \text{H}$ の化合物）、5,6,11,12-テトラシアノテトラセン（実施例36、式7において $R_{13} = R_{14} = R_{15} = R_{16} = \text{CN}$ の化合物）、の蛍光量子収率の測定を行った。アントラセンおよび実施例の分子は 3×10^{-7} Mのメチルシクロヘキサン溶液とし、酸素の影響を排除するため窒素置換して測定を行った。

比較例25～28

実施例31と同様の方法でペリレン（比較例1）、テトラセン（比較例2）、2-シアノペリレン（下記式、比較例3）、1-シアノテトラセン（下記式、比較例4）の蛍光量子収率の測定を行った。

【0076】

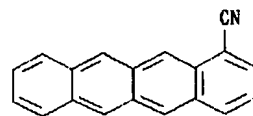
【化48】



2-シアノペリレン

【0077】

【化49】



1-シアノテトラセン

【0078】結果を下記に示す。

蛍光量子収率

実施例31	0.98
実施例32	0.99
実施例33	0.85
実施例34	0.96
実施例35	0.97
実施例36	0.89
比較例25	0.92
比較例26	0.15
比較例27	0.86
比較例28	0.34

実施例37～42

以下のように3-シアノペリレン（実施例37）、3,9-ジシアノペリレン（実施例38）、3,4,9,10-テトラシアノペリレン（実施例39）、5-シアノテトラセン（実施例40）、5,12-ジシアノテトラセン（実施例41）、5,6,11,12-テトラシアノテトラセン（実施例42）を用いて図1に示す構造の積層型有機EL素子を作製した。ITO電極2つきガラス基板1を水、アセトン、イソプロピルアルコールにより洗浄し、真空蒸着装置（ 1×10^{-6} torr、基板温度は室温）を用いて、この上に正孔輸送層3としてTPDを50nm、その上に発光層4として3-シアノペリレン、3,9-ジシアノペリレン、3,4,9,10-テトラシアノペリレン、5-シアノテトラセン、5,12-ジシアノテトラセンまたは5,6,11,12-テトラシアノテトラセンを10nm、その上に電子輸送層5としてt-Bu-PBDを50nm、さらにその上にAl-Li合金6（Li:0.5重量%）を50nm蒸着した。この素子に、ITOを正極、Al-Liを負極として電圧を印加し、発光開始電圧および印加電圧10Vにおける発光輝度および発光色を観測した。

比較例29～32

以下のようにペリレン（比較例29）、テトラセン（比較例30）、2-シアノペリレン（比較例31）、1-シアノテトラセン（比較例32）を用いて図1に示す構造の積層型有機EL素子を作製した。ITO電極2つきガラス基板1を水、アセトン、イソプロピルアルコールにより洗浄し、真空蒸着装置（ 1×10^{-6} torr、基板温度は室温）を用いて、この上に正孔輸送層3としてTPDを50nm、その上に発光層4としてペリレン、テトラセン、2-シアノペリレンまたは1-シアノテトラセンを10nm、その上に電子輸送層5としてt-Bu-PBDを50nm、さらにその上にAl-Li合金6（Li:0.5重量%）を50nm蒸着した。この素子に、ITOを正極、Al-Liを負極として電圧を印加し、発光開始電圧および印加電圧10Vにおける発光輝度および

び発光色を観測した。

実施例43～48

以下のように3-シアノペリレン（実施例43）、3,9-ジシアノペリレン（実施例44）、3,4,9,10-テトラシアノペリレン（実施例45）、5-シアノテトラセン（実施例46）、5,12-ジシアノテトラセン（実施例47）または5,6,11,12-テトラシアノテトラセン（実施例48）と9,9'-ビアントリルを用いて図1に示す構造の積層型有機EL素子を作製した。ITO電極2つきガラス基板1を水、アセトン、イソプロピルアルコールにより洗浄し、真空蒸着装置（ 1×10^{-6} torr、基板温度は室温）を用いて、この上に正孔輸送層3としてTPDを50nm、その上に発光層4として3-シアノペリレン、3,9-ジシアノペリレン、3,4,9,10-テトラシアノペリレン、5-シアノテトラセン、5,12-ジシアノテトラセンまたは5,6,11,12-テトラシアノテトラセンと9,9'-ビアントリルを同時蒸着した層（蒸着比：各実施例分子1分子に対し9,9'-ビアントリル9分子）を10nm、その上に電子輸送層5としてt-Bu-PBDを50nm、さらにその上にAl-Li合金6（Li:0.5重量%）を50nm蒸着した。この素子に、ITOを正極、Al-Liを負極として電圧を印加し、発光開始電圧および印加電圧10Vにおける発光輝度および発光色を観測した。

比較例33～36

以下のようにペリレン（比較例33）、テトラセン（比較例34）、2-シアノペリレン（比較例35）または1-シアノテトラセン（比較例36）と9,9'-ビアントリルを用いて図1に示す構造の積層型有機EL素子を作製した。ITO電極2つきガラス基板1を水、アセトン、イソプロピルアルコールにより洗浄し、真空蒸着装置（ 1×10^{-6} torr、基板温度は室温）を用いて、この上に正孔輸送層3としてTPDを50nm、その上に発光層4としてペリレン、テトラセン、2-シアノペリレンまたは1-シアノテトラセンと9,9'-ビアントリルを同時蒸着した層（蒸着比：各実施例分子1分子に対し9,9'-ビアントリル9分子）を10nm、その上に電子輸送層5としてt-Bu-PBDを50nm、さらにその上にAl-Li合金6（Li:0.5重量%）を50nm蒸着した。この素子に、ITOを正極、Al-Liを負極として電圧を印加し、発光開始電圧および印加電圧10Vにおける発光輝度および発光色を観測した。

【0079】結果を下記に示す。

	発光開始電圧 (V)	発光輝度 (cd/m ² , at 10V)	発光色
実施例7	3	1280	青緑
実施例8	3	1390	緑

実施例9	3	1130	黄
実施例10	3	1300	緑
実施例11	3	1330	黄
実施例12	3	1080	橙色
実施例13	3	1520	青緑
実施例14	3	1830	緑
実施例15	3	1320	黄
実施例16	3	1470	緑
実施例17	3	1510	黄
実施例18	3	1200	橙色
比較例5	3	780	青紫
比較例6	6	70	緑
比較例7	3	670	青
比較例8	5	110	黄
比較例9	3	910	青紫
比較例10	5	130	緑
比較例11	3	950	青
比較例12	5	190	黄

【0080】

【発明の効果】本発明によれば、発光効率が大きく、かつ、発光色の多彩な一群の有機EL素子を提供することができる。また、この有機EL素子を用いて有機ELディスプレイを構成することができる。

【図面の簡単な説明】

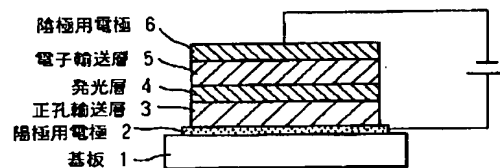
【図1】本発明に係る有機EL素子の一例を示す模式断面図。

【符号の説明】

- 1…基板
- 2…陽極用電極
- 3…正孔輸送層
- 4…発光層
- 5…電子輸送層
- 6…陰極用電極

【図1】

図1



フロントページの続き

(72)発明者 佐藤 博之
神奈川県川崎市中原区上小田中4丁目1番
1号 富士通株式会社内

(72)発明者 松浦 東
神奈川県川崎市中原区上小田中4丁目1番
1号 富士通株式会社内